

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-228698

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/38				
B 4 1 M 1/26		7810-2H		
		7199-3B	D 2 1 H 1/22	B

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-408462	(71) 出願人	000192682 神崎製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目9番8号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月27日	(72) 発明者	黒田 多喜男 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
		(72) 発明者	徳元 邦弘 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎 製紙株式会社神崎工場内
		(74) 代理人	弁理士 蓮見 勝

(54) 【発明の名称】 着色印刷用塗被シート

(57) 【要約】

【目的】 着色ムラの発生しない着色した印刷用塗被シートを提供する。

【構成】 顔料及び接着剤を主成分とする塗被層を設けた印刷用塗被シートにおいて塗被層に、有色染料で被覆した顔料を含有させたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料及び接着剤を主成分とする塗被層を設けた印刷用塗被シートにおいて、該塗被層に有色染料で被覆した顔料を含有させたことを特徴とする着色印刷用塗被シート。

【請求項2】 有色染料が着色顔料である請求項1記載の印刷用塗被シート。

【請求項3】 有色染料で被覆する母体顔料の平均粒子径が $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である請求項1記載の印刷用塗被シート。

【請求項4】 塗被層面が艶消しされている請求項1記載の印刷用塗被シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗被シートに関し、特に着色ムラのない着色印刷用塗被シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アート紙、コート紙、キャストコート紙及び微塗工紙に代表される印刷用塗被紙の中でも、特に着色した印刷用塗被紙は、品質的にも高級感、差別化等の理由から高く評価されており幅広い分野で使用されている。このような着色した印刷用塗被紙は、

①. 原紙を、予め所望の色合いに着色しておき、これに未着色の塗被層を設けたもの。

②. 原紙を、予め所望の色合いに着色しておき、これに所望の色合いに着色した塗被層を設けたもの。

③. 未着色の原紙に、所望の色合いに着色した塗被層を設けたもの。

等がある。しかしながら、①の印刷用塗被紙の場合は、塗被層を構成する塗液が未着色であるために、塗被層の形成によって原紙の色が隠蔽され、原紙本来の色を発現させ難いという問題がある。②及び③の印刷用塗被紙の場合は、顔料及び接着剤を主成分とする塗液中に、有色染料（有色顔料も含む）を溶解若しくは分散させて着色塗液を調製し、これを塗布することによって着色した塗被層を設ける方法である。

【0003】 ところが、原紙には、微少の地合ムラ、微少な平滑性の乱れ、パルプ繊維間の毛細管等が存在する為に、原紙に上記した着色塗液を塗布した場合、塗液中の水の不規則な移動現象、つまり前記原紙の不均一部での水の浸透差および乾燥時の水のマイグレーション差が発現する為に、水に溶解又は分散する有色染料は水と共にZ方向へ動き廻る（移動する）ことになり、結果的に塗被層中の染料分布がランダム化し色の濃淡ムラが発生するという問題がある。

【0004】 この問題は、とりわけブレードコーターを使用して原紙に着色塗液を塗布する場合に顕著にあらわれる。その理由はブレードコーターで塗液を塗布する場合、原紙表面の凹凸に起因し塗被量差が必然的に発生す

る。つまり塗被量の多い部分は、水に溶解若しくは分散している有色染料の量も多く、前記した浸透及び乾燥時に自由に動き廻る（移動する）染料量も多くなり、塗被量の少ない部分に比べ色濃度は濃くなり色の濃淡ムラが発生し易くなるのである。

【0005】 このような現象は支持体が、上記の原紙の場合だけに限らず、合成樹脂フィルムを使用した場合でも、例えば塗被層面が不均一となった場合や乾燥が不均一となった場合などにも発生し改良が望まれているのが現状である。これら従来技術の欠点を回避する為に、水を保持し易い塗液組成物への変更、例えば、塗液組成中の顔料の種類、量の変更、保水剤の添加等も考えられる。しかし、顔料の種類、量の変更は、塗液の粘度や流動性等の変化、塗布工程でブレードストリーク、ブリージング、ブレード刃の摩耗、エアナイフコーターの風圧のアップ、ロール塗被パターンが発生、ロッド筋の発生、乾燥性変化等の悪化をもたらす、塗布適性を悪化させる原因となるため好ましくない。又、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソーダ等の保水剤を添加使用する方法もあるが塗液粘度が高くなり、上記と同様塗布適性の悪化を招き、更には塗被シート表面の平滑性、印刷適性等塗被紙本来の機能・品質の変化にまで影響を与える為好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、着色ムラのない着色した印刷用塗被シートを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、顔料及び接着剤を主成分とする塗被層を設けた印刷用塗被シートにおいて、該塗被層に有色染料で被覆した顔料を含有させたことを特徴とする着色した印刷用塗被シートである。

【0008】

【手段】 上記の構成において、有色染料が付着する母体粒子としての顔料の種類は、印刷用塗被シートを構成するために使用できる公知の無機顔料及び有機顔料の何れであってもよい。

【0009】 無機顔料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、サチンホワイト、タルク等が挙げられる。有機顔料としては、ポリスチレン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0010】 これら母体粒子としての顔料の粒子径は、表面に付着させる有色染料が着色顔料である場合には、その着色顔料の粒子径よりも大きいものを対象とし、又、有色染料が溶解性の染料である場合であっても、その平均粒子径は $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ （粒度測定には、粒度分布測定器（島津製作所（株）製「SACP3」を使用）のものを対象とするものである。

【0011】母体粒子の平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、その顔料が占める表面積が増大する。この為、有色染料の量を一定とすると、当然個々の母体粒子の表面に付着する有色染料の量は少なくなる。従って、これに対応させて所定量の有色染料を付着させる為には、有色染料の量を増加させなければならず、結果として、母体粒子の機能、例えば印刷適性等を損なうという問題がある。

【0012】母体粒子の平均粒子径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以上のものになると、個々の母体粒子の表面に於ける有色染料の付着分布が不均一となり、更に保水性が低下して着色ムラの充分な改良効果は得られない。上記の構成において、母体粒子としての顔料の表面に付着して被覆する有色染料としては、水に溶解又は分散する有機染料又は有色顔料等である。

【0013】有機染料としては、インジゴに代表される天然染料、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、硫化染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、キノンイミン染料、チアゾール染料、メチン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、シアニン染料等の適当な染色法により、染色性を有する有機染料類が挙げられる。

【0014】有色顔料としては、水、油等に不溶の有機粉体、例えば、マダーレーキ、ログウッドレーキ、コチニールレーキ等に代表される天然の有色顔料類、水に不溶性の前記有機染料、又は水に可溶性の前記有機染料類を沈澱剤等で不溶性化（レーキ化）した有機顔料染料類、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、亜鉛黄、黄土、酸化鉄、ベンガラ、群青、紺青、ジンクグリーン等の無機の着色顔料等が例示できるが、性状は液体、分散体又は粉体の何れでも使用できる。但し、分散体、粉体の場合は母体粒子への付着性、着色性からして平均粒子径は $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.01\sim 0.3\ \mu\text{m}$ が最も好ましい。これら、種々の有色染料の中でも、特に有機顔料染料類を無機顔料に付着させたものは、優れた耐褪色性（光、熱、湿度による着色度の低下現象が少ない）を発揮する点で好ましい。

【0015】母体粒子としての顔料表面に有色染料を付着させる方法としては、従来から粉体の表面改質手法として知られている種々の方法が利用できる。例えば粒子を、（１）コーティングによる改質法、（２）トポケミカルな改質法、（３）メカノケミカルな改質法、（４）カプセル化による改質法、（５）高エネルギー利用による改質法、（６）沈澱利用による改質法等がある。本発明の場合は、これらの改質法に限らず有色染料を母体粒子である顔料粒子の表面に付着させ得るものであれば、その方法は問わずに利用できる。

【0016】ここでは、（３）のメカノケミカルな改質法について説明する。元来、メカノケミカルな改質法は、粉体の帯電現象を利用して固体と固体を付着させる

方法として開発使用されてきたが、本発明者等の検討によれば、母体粒子としての顔料に対する有色染料の付着性という面でも優れた効果が得られることを確認した。メカノケミカルな改質法を具体的に実施するため現在市販されている装置の例を挙げると、メカノミル、オングミル、ハイブリダイゼーションシステム等の装置がある。これらの装置を使用した改質法によると、母体である顔料本来の機能が損なわれることはなく、且つ染料の付着性が非常に高いという利点で好ましく使用できる。

【0017】これらの改質法のなかで最も好ましいのは、ハイブリダイゼーションシステム法である。この方法について具体的に説明すると、粉体の帯電現象を利用して母体粒子である顔料の周囲に子粒子（粉体）を配列させた状態のオーダドミクスチャーを形成した後、ハイブリダイザーに投入し機械的熱的エネルギーを効率良く各粒子に繰り返し与え、 $1\sim 10$ 分間で固定化を行うものである。

【0018】この方法を本発明に係る印刷用塗被シートの製造において利用した場合にも、母体粒子の外面对し子粒子（液体若しくは分散体）の付着が均一且つ効果的に行われ、優れた付着効果が得られる。而して本発明は、上記のようにして改質した有色染料で被覆した顔料を塗被層中に含有させるのであるが、この顔料の全顔料中に占める効果的割合は、母体顔料の平均粒子径によって異なるが、例えば母体顔料の平均粒子径が $4\sim 1.5\ \mu\text{m}$ の場合は 30 重量%以上、 $0.3\sim 3\ \mu\text{m}$ の場合は 20 重量%以上である。因みに、上記の割合以下の場合には、塗被層中における非着色顔料が占める比率が多くなり、その結果、着色ムラが発生し易く、着色ムラのない優れた着色印刷用塗被シートを得るのが難しくなる。

【0019】本発明を構成するにつけ、着色塗液には、着色を施さない一般の無機又は有機の顔料類、澱粉、カゼイン、ポリビニルアルコール、ラテックス等のバインダー類、分散剤、消泡剤、保水剤、耐水化剤、防腐剤及びその他の助剤類の使用については何ら制限するものではない。また、更に該着色塗被液の調製法、支持体の種類、塗布方法、乾燥方法、仕上げ方法等についても何ら制限するものではない。

【0020】本発明の構成は、前記したように塗被層に有色染料で被覆した顔料を含有させたことを特徴とするが、本発明は殊に印刷塗被シートでも特に艶消し印刷用塗被紙に適用した場合に顕著な効果が得られる。艶消し印刷用塗被紙は、高光沢を有する一般の印刷用塗被紙に比較して、上品で深みのあるトーンを発現するために高級イメージ感が強く、例えば、各種書籍や雑誌等の表紙、高級ポスター、カタログ等から本文用紙に至るまで幅広く利用され、汎用価値の高い印刷用塗被紙の一つであるが、視覚感、高級感、区別感等の理由で着色艶消し印刷用塗被紙の存在価値も高く評価されている。

【0021】艶消し印刷用塗被紙を構成するための塗液

には、一般の印刷用塗被シートを構成するための塗液に比べて粗粒子径の無機顔料、主として重質炭酸カルシウムが使用される。このため保水性が不良で、前述の水浸透及び乾燥時のマイグレーションが顕著に発生する。これを回避するために、白紙光沢を犠牲にしても小粒子径顔料を採用したり、塗布適性を犠牲にしても保水剤を添加したりする方法が採用されているのが現状であった。

【0022】そこで艶消し印刷用塗被紙の構成に本発明を採用することで、塗被紙の製造段階では塗布適性が損なわれることはなく、得られた艶消し印刷用塗被紙は、一般の印刷用塗被紙としての性質を損なうことなく、低白紙光沢を有し、見た目には上品で、印刷モトル等は発生せず印刷適性に優れた着色艶消し印刷用塗被紙とすることができるものである。

【0023】

【実施例】以下に本発明の効果を実施例により説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を、そして液状物については固形量を示す。

【0024】

【実施例1】奈良機械(株)製ハイブリダイザー (Mode 1 No, NHS-1) を用い、母体粒子として平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム70部に、ブルー色の有色顔料(商品名「TB-2680」)を、0.3部付着した染料被覆顔料を製造した。この染料被覆顔料を70.3部、平均粒子径が $3.5 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムを30部、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.2部、スチレン-ブタジエン共重合ラテックス9部、酸化澱粉7部から成る固形分濃度63%の塗被液を調製した。

【0025】この塗被液を 74 g/m^2 の原紙に乾燥重量が片面あたり 25 g/m^2 になるようにブレードコーターで両面を塗被乾燥後、塗被紙の密度が 1.10 g/cm^3 となるようにスーパーカレンダー掛けを行って着色した艶消し印刷用塗被紙を得た。得られた上記艶消し印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、塗布適性、艶消し印刷用塗被紙として要求される一般品質特性についての低下はなかった。

【0026】

【実施例2】奈良機械(株)製ハイブリダイザー (Mode 1 No, NHS-1) を用い、母体粒子として平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ のカオリン (ECM 社製カオリン/UW-90) 80部に、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ に調整された群青を0.5部付着した染料被覆顔料を製造した。この染料被覆顔料を80.5部、平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムを15部、サチンホワイトを5部、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.2部と一緒にコーレス分散機を用いて、濃度65%の顔料スラリーを調製した。この顔料スラリーに、アンモニア水を0.2部、接着剤としてスチレン-ブタジエン共重合ラテックスを10部、酸化澱粉を3部添加し、固形分濃度

62%の塗被液を調製した。

【0027】この塗被液を 100 g/m^2 の原紙に乾燥重量で片面あたり 25 g/m^2 になるようにブレードコーターで両面を塗被乾燥後、塗被紙の密度が 1.23 g/cm^3 となるようにスーパーカレンダー掛けを行って着色した印刷用塗被紙を得た。得られた印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、塗布適性、印刷用塗被紙として要求される一般品質特性についての低下はなかった。

【0028】

【実施例3】奈良機械(株)製ハイブリダイザー (Mode 1 No, NHS-1) を用い、母体粒子として平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム60部に、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ に調整された黄色の有色顔料(商品名「TB-710 Yellow 2RN」)を0.14部付着した染料被覆顔料を製造した。

【0029】この染料被覆顔料を60.54部、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ のカオリン (ECM 社製カオリン/UW-90) 40部、分散剤としてポリアクリル酸ソーダ0.5部をコーレス分散機を用いて、濃度60%の顔料スラリーを調整した。この顔料スラリーに消泡剤としてトリブチルフォスフェートを0.5部、離型剤としてステアリン酸アンモニウムを1.0部、接着剤としてアンモニアを用いて溶解した15%カゼイン水溶液を10部及びアクリル/ブタジエン/メチルメタクリレート(比率が2:33:65)の共重合体ラテックスを16部加え、更に ZnSO_4 を3部及び水を加えて、固形分濃度が45%の塗被液を調整した。

【0030】この塗被液を特開昭59-216996号公報に示されているリウエットキャスト方式に従って 64 g/m^2 の原紙に片面 25 g/m^2 でキャスト仕上げを行い、着色したキャストコート紙を得た。キャストコート紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、塗布適性、キャストコート紙として要求される一般品質特性についての低下はなかった。

【0031】

【実施例4】奈良機械(株)製ハイブリダイザー (Mode 1 No, NHS-1) を用い、母体粒子として平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム35部に、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ に調整されたブルー色の有色顔料(商品名「TB-2680」)を0.30部付着した染料被覆顔料を35.30部、平均粒子径 $3.5 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムを65部を使用した以外は実施例1と同様にして塗被紙の密度が 1.10 g/cm^3 の着色した艶消し印刷用塗被紙を得た。得られた艶消し印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、塗布適性、艶消し印刷用塗被紙として要求される一般品質特性についての低下はなかった。

【0032】

【実施例5】母体粒子として平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム70部を、ジスアゾ系直接染料(日本化薬(株)製、商品名「KDF-オレンジG」)1%溶液100部中に分散し24時間浸漬して該直接染料を重質炭酸

カルシウムの表面に付着した染料被覆顔料を使用した以外は、実施例1と同様にして塗被紙の密度が 1.10 g/cm^3 の着色した艶消し印刷用塗被紙を得た。得られた艶消し印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、塗布適性、艶消し印刷用塗被紙として要求される一般品質特性についての低下はなかった。

【0033】

【比較例1】実施例1で使用した染料被覆顔料は使用しないで、代わりに平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム70部、ブルー色の有機顔料（商品名「TB-2680」）0.3部を塗被液の調製時点で添加する以外は、実施例1と同様にして着色した艶消し印刷用塗被紙を製造した。得られた艶消し印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。

【0034】

【比較例2】実施例2で使用した染料被覆顔料は使用しないで、代わりに平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ のカオリン80部、平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ に調整された群青を0.5部を塗被液の調製時点で添加する以外は、実施例2と同様にして着色した印刷用塗被紙を製造した。得られた印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。

【0035】

【比較例3】実施例3で使用した染料被覆顔料は使用しないで、代わりに平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム60部、黄色の有色顔料（商品名「TB-710 Yellow 2RN」）0.14部を塗被液の調製時点で添加する以外は、実施例3と同様にして着色キャストコート紙を製造した。得られたキャストコート紙の着色ムラについては表-1に示した。

【0036】

【比較例4】実施例1の平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウムの代わりに平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ の粗粒炭酸カルシウムを使用すること以外は、実施例1と同様にして着色した艶消し塗被紙を得た。得られた艶消し印刷用塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。なお、母体粒子としての炭酸カルシウムが粗大過ぎるために、ブレードコートによって塗布する際にブレードの摩耗が激しかった。

【0037】

【比較例5】実施例1の平均粒子径 $11 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム25部に、ブルー色の有色顔料（商品名「TB-2680」）を、0.30部付着した染料被覆顔料を使用した以外は、実施例1と同様にして着色した艶消し塗被紙を得た。得られた艶消し塗被紙の着色ムラについては表-1に示した。

【0038】

【表1】

	着色ムラ
実施例1	◎
実施例2	◎
実施例3	◎
実施例4	○
実施例5	○
比較例1	×
比較例2	×
比較例3	×
比較例4	×
比較例5	×

【0039】

〔着色ムラ〕塗被層面の着色ムラの程度を目視判定

◎……着色ムラは全くない

○……着色ムラが僅かに見られる

×……着色ムラが顕著に見られる

【0040】

【効果】本発明の着色した印刷用塗被紙は、構成として塗被層に有色染料で被覆した顔料を含有させたことに伴い、有色染料を顔料に付着させることなく塗液に直接添加して構成した従来の着色印刷用塗被紙に比し、着色ムラのない優れた着色印刷用塗被紙となる。